

PCT/JP 00/00951

09/914363

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

28.03.00

REC'D 19 MAY 2000

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 2月25日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第048906号

出 願 人

Applicant(s):

日東電工株式会社

EKV

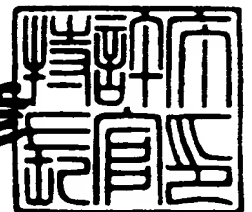
**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 4月28日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3030268

【書類名】 特許願  
【整理番号】 N10-63  
【提出日】 平成11年 2月25日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C08G 59/00  
【発明者】  
【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社  
内  
【氏名】 原田 忠昭

【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社  
内  
【氏名】 多喜 秀彰  
【発明者】  
【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社  
内  
【氏名】 細川 敏嗣  
【特許出願人】  
【識別番号】 000003964  
【氏名又は名称】 日東電工株式会社  
【代理人】  
【識別番号】 100079382  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 西藤 征彦  
【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 026767  
【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9103012

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 半導体封止用樹脂組成物およびそれを用いた半導体装置ならびに半導体装置の製法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記の (A) ～ (D) 成分を含有する半導体封止用樹脂組成物であって、上記半導体封止用樹脂組成物の粘度が 25℃で 7000 poise 以上で、かつ 80℃で 5000 poise 以下に設定されていることを特徴とする半導体封止用樹脂組成物。

(A) 固形エポキシ樹脂。

(C) 潜在性硬化促進剤。

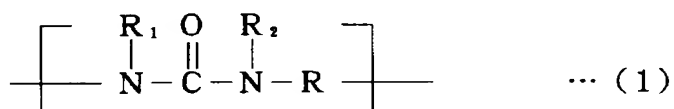
(D) 無機質充填剤。

【請求項 2】 上記 (A) 成分である固形エポキシ樹脂が、結晶性エポキシ樹脂である請求項 1 記載の半導体封止用樹脂組成物。

【請求項 3】 上記 (B) 成分である固形フェノール樹脂が、多官能固形フェノール樹脂である請求項 1 または 2 記載の半導体封止用樹脂組成物。

【請求項 4】 上記 (C) 成分である潜在性硬化促進剤が、硬化促進剤からなるコア部が、下記の一般式 (1) で表される構造単位を有する重合体を主成分とするシェル部で被覆されたコア／シェル構造を有するマイクロカプセル型硬化促進剤である請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の半導体封止用樹脂組成物。

【化 1】



〔上記式 (1) において、R は 2 価または 3 価の有機基、 $R_1$ 、 $R_2$  はいずれも水素原子または 1 価の有機基であって、相互に同じであっても異なってもよい。〕

【請求項 5】 上記 (D) 成分である無機質充填剤が、球状溶融シリカ粉末であって、上記球状溶融シリカ粉末が、半導体封止用樹脂組成物全体中に 15 ～

85重量%の割合で含有されている請求項1～4のいずれか一項に記載の半導体封止用樹脂組成物。

【請求項6】 配線回路基板上に、複数の接続用電極部を介して半導体素子が搭載され、上記配線回路基板と半導体素子との間の空隙が封止樹脂層によって封止されてなる半導体装置であって、上記封止樹脂層が、請求項1～5のいずれか一項に記載の半導体封止用樹脂組成物によって形成されていることを特徴とする半導体装置。

【請求項7】 配線回路基板上に、複数の接続用電極部を介して半導体素子が搭載され、上記配線回路基板と半導体素子との間の空隙が封止樹脂層によって封止されてなる半導体装置の製法であって、上記配線回路基板と半導体素子との間の空隙に、請求項1～5のいずれか一項に記載の半導体封止用樹脂組成物を充填した後、硬化させることにより上記封止樹脂層を形成することを特徴とする半導体装置の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、エポキシ樹脂系の封止剤であり、80℃以下の比較的低温下で低粘度を示し、特に吐出、塗布作業性に優れ、しかも貯蔵安定性に優れた半導体封止用樹脂組成物およびそれを用いた半導体装置ならびに半導体装置の製法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来から、TAB (Tape Automated Bonding, テープオートメイトドボンディング), COB (Chip On Board, チップオンボード) 等における半導体封止には、液状封止剤が用いられている。そして、上記液状封止剤は、室温(25℃)で使用され、ディスペンサー、スクリーン印刷等によって半導体素子を樹脂封止することにより、半導体装置が製造される。このような液状封止剤としては、一般に、液状のエポキシ樹脂と、酸無水物系硬化剤と、通常の硬化促進剤と、シリカ粉末とを含有してなるエポキシ樹脂組成物が知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記液状封止剤は、硬化剤として酸無水物系硬化剤を用いるため、封止剤の液状化は容易であり、吐出および塗布作業性は良好であるが、耐湿下での吸湿率が高くなり、耐湿信頼性に劣るという問題が生じる。また、上記液状封止剤は、室温で液状であるため貯蔵安定性が悪く、室温貯蔵時に粘度が大きく上昇したり、シリカ粉末が沈降したりするため、樹脂を凍らせて固形化する等の、特別の貯蔵手段を講じる必要がある。

【0004】

性に優れるとともに、吐出および塗布作業性にも優れた半導体封止用樹脂組成物およびそれを用いた半導体装置、ならびにその半導体装置の製法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

上記の目的を達成するため、本発明は、下記の（Ａ）～（Ｄ）成分を含有する半導体封止用樹脂組成物であって、上記半導体封止用樹脂組成物の粘度が２５℃で７０００ｐoise以上で、かつ８０℃で５０００ｐoise以下に設定されている半導体封止用樹脂組成物を第１の要旨とする。

- （Ａ）固形エポキシ樹脂。
- （Ｂ）固形フェノール樹脂。
- （Ｃ）潜在性硬化促進剤。
- （Ｄ）無機質充填剤。

【0006】

また、本発明は、配線回路基板上に、複数の接続用電極部を介して半導体素子が搭載され、上記配線回路基板と半導体素子との間の空隙が封止樹脂層によって封止されてなる半導体装置であって、上記封止樹脂層が、上記半導体封止用樹脂組成物によって形成されている半導体装置を第２の要旨とする。

【0007】

さらに、本発明は、配線回路基板上に、複数の接続用電極部を介して半導体素子が搭載され、上記配線回路基板と半導体素子との間の空隙が封止樹脂層によって封止されてなる半導体装置の製法であって、上記配線回路基板と半導体素子との間の空隙に、上記半導体封止用樹脂組成物を充填した後、硬化させることにより上記封止樹脂層を形成する半導体装置の製法を第3の要旨とする。

## 【0008】

すなわち、本発明者は、耐湿信頼性および貯蔵安定性に優れるとともに、吐出および塗布作業性にも優れた封止材料を得るため一連の研究を重ねた。その結果、固形エポキシ樹脂と固形フェノール樹脂と潜在性硬化促進剤と無機質充填剤とを用い、しかも25℃および80℃の各温度において特定の粘度を有する樹脂組成物を用いると、所期の目的を達成できることを見出し本発明に到達した。

## 【0009】

特に、上記固形フェノール樹脂として多官能固形フェノール樹脂を用いた場合や、上記固形エポキシ樹脂として多官能固形エポキシ樹脂を用いた場合には、ガラス転移温度( $T_g$ )が高くなり、耐熱性が高くなるという利点がある。

## 【0010】

そして、上記潜在性硬化促進剤として、特定のシェル部で硬化促進剤からなるコア部が被覆されたコア/シェル構造を有するマイクロカプセル型硬化促進剤を用いた場合、それを含有してなる半導体封止用樹脂組成物は、可使時間が非常に長くなり、貯蔵安定性に特に優れるという利点がある。

## 【0011】

さらに、無機質充填剤として球状溶融シリカ粉末を用い、これが半導体封止用樹脂組成物全体中に特定の割合で含有されている場合には、流動性に優れるようになり、吐出および塗布作業性に特に優れるという利点がある。

## 【0012】

## 【発明の実施の形態】

つぎに、本発明の実施の形態について詳しく説明する。

## 【0013】

本発明の半導体封止用樹脂組成物は、固形エポキシ樹脂(A成分)と、固形フ

エノール樹脂（B成分）と、潜在性硬化促進剤（C成分）と、無機質充填剤（D成分）とを用いて得られるものであり、25℃および80℃の各温度でそれぞれ特定の粘度を有するものである。

【0014】

上記固形エポキシ樹脂（A成分）としては、25℃で固形を示すものであれば特に限定するものではなく各種のエポキシ樹脂を用いることができる。例えば、多官能固形エポキシ樹脂、結晶性エポキシ樹脂、二官能固形エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレート等があげられる。これらは単独であるいは2種以上併せて用いられる。ここで、多官能固形エポキシ樹脂とは、1分子中のエポキシ

キシ樹脂としては、例えば、四官能ナフタレン型エポキシ樹脂、トリフェニルメタン型エポキシ樹脂等があげられる。また、結晶性エポキシ樹脂とは、X線回折により多数の結晶のピークが表れる固形エポキシ樹脂であって、物理的にはシャープな融点を示し、かつ溶融時には分子間相互作用が殆どなくなるため極端に粘度が低下する性質を有するものをいう。このような結晶性エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノール型、ビフェニル型、スチルベン型等があげられる。そして、結晶性エポキシ樹脂のなかでも融点が90℃以上のものを用いる場合は、80℃以下での流動性が良くなるという理由から、2種以上のものを組み合わせて用いることが好ましい。

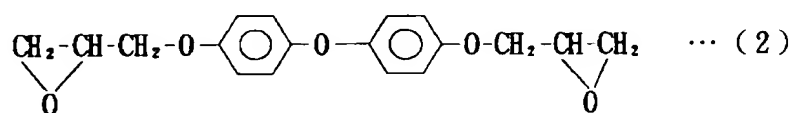
【0015】

上記固形エポキシ樹脂（A成分）のうち結晶性エポキシ樹脂としては、例えば市販されている商品名GK-4137（新日鉄化学社製）、商品名GK-5079（新日鉄化学社製）、商品名YDC-1312（東都化成社製）等があげられる。なお、上記GK-4137は、下記の化学式（2）で表される。また、上記GK-5079は、下記の化学式（3）で表される。また、上記YDC-1312は、下記の化学式（4）で表される。

【0016】

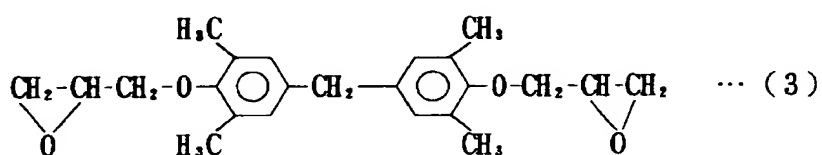


【化 2】



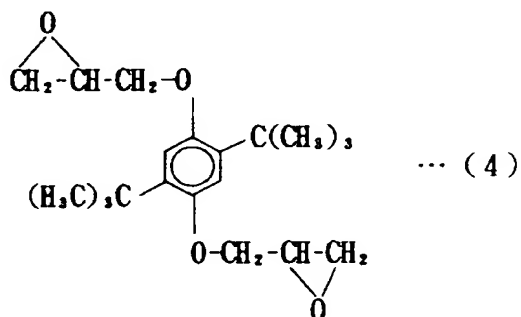
【0017】

【化 3】



【0018】

【化 4】

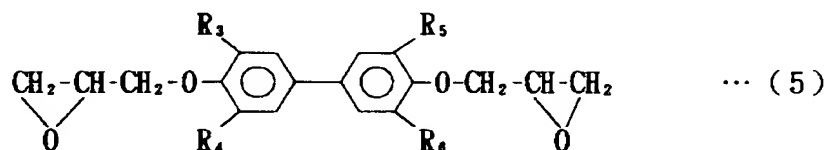


【0019】

さらに、上記結晶性エポキシ樹脂のうちビフェニル型エポキシ樹脂は、下記の一般式(5)で表される。

【0020】

【化5】



〔上記式(5)において、 $\text{R}_3 \sim \text{R}_6$  は水素原子または炭素数1～5のアルキル基であって、互いに同じであっても異なってもよい。〕

【0021】

上記一般式(5)中の $\text{R}_3 \sim \text{R}_6$  で表される炭素数1～5のアルキル基として

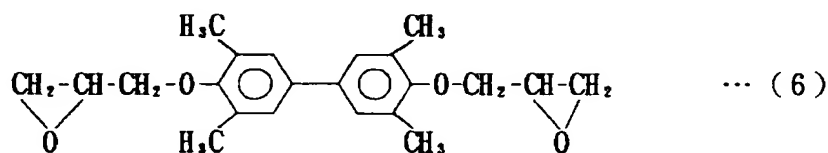
基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等の直鎖状または分岐状の低級アルキル基があげられ、上記 $\text{R}_3 \sim \text{R}_6$  は互いに同一であっても異なってもよい。

【0022】

そして、上記ビフェニル型エポキシ樹脂として、上記 $\text{R}_3 \sim \text{R}_6$  が全てメチル基である下記の式(6)で表される構造のビフェニル型エポキシ樹脂と、上記 $\text{R}_3 \sim \text{R}_6$  が全て水素である下記の式(7)で表される構造のビフェニル型エポキシ樹脂とが略同量で含有されている混合物を用いてもよい。

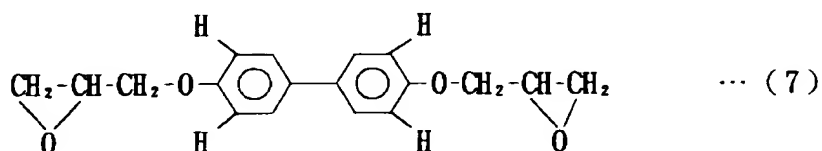
【0023】

【化6】



【0024】

【化7】



【0025】

そして、A成分である固形エポキシ樹脂としては、エポキシ当量が140～270 g/epで、軟化点が50～100℃または融点が40～150℃のものを用いることが好ましく、なかでもエポキシ当量が150～220 g/epで、軟化点が60～80℃または融点が60～130℃のものを用いることが好適である。

【0026】

上記A成分とともに用いられる固形フェノール樹脂（B成分）としては、上記固形エポキシ樹脂（A成分）の硬化剤として作用するものであって、25℃で固形を示すものであれば特に限定するものではなく各種のフェノール樹脂を用いることができる。例えば、多官能固形フェノール樹脂、ビスフェノール類、テルペンフェノール類、ノボラックフェノール、アリル化フェノール、アセチル化フェノール等があげられる。これらは単独であるいは2種以上併せて用いられる。ここで、多官能固形フェノール樹脂とは、フェノール性水酸基が2個以上ついた芳香族環を少なくとも1個有し、かつ1分子中のフェノール性水酸基の総数が3個以上であり、しかも芳香族環を少なくとも1分子中に2個以上有する固形フェノール樹脂をいう。このような多官能固形フェノール樹脂としては、例えば、三官能固形フェノール樹脂、四官能固形フェノール樹脂、五官能固形フェノール樹脂等があげられる。なお、多官能固形フェノール樹脂を用いる場合は、数平均分子量が450以下のものを用いることが好適である。

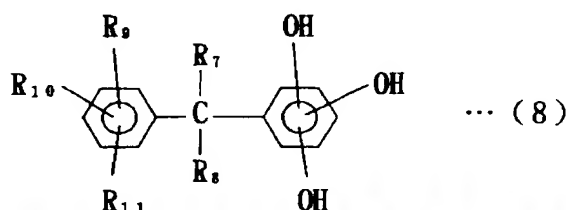
【0027】

上記固形フェノール樹脂（B成分）のうち三官能固形フェノール樹脂としては

、例えば下記の一般式（８）で表される構造のフェノール樹脂、下記の一般式（９）で表される構造のフェノール樹脂等があげられる。

【００２８】

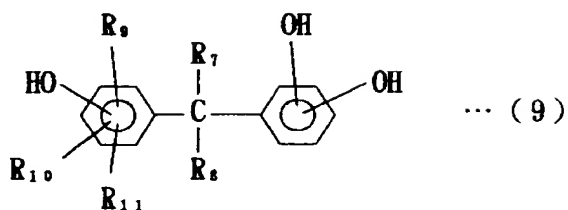
【化８】



（上記式（８）において、 $R_7 \sim R_{11}$ は水素原子またはメチル基であって、互いに同じであっても異なってもよい。）

【００２９】

【化９】



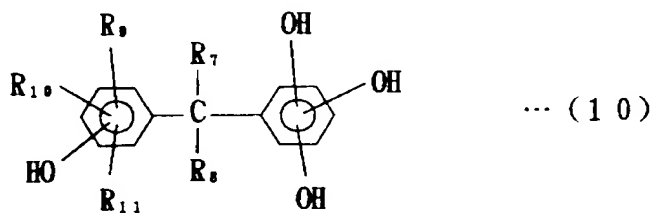
〔上記式（９）において、 $R_7 \sim R_{11}$ は水素原子またはメチル基であって、互いに同じであっても異なってもよい。〕

【００３０】

また、上記固形フェノール樹脂（Ｂ成分）のうち四官能固形フェノール樹脂としては、例えば下記の一般式（１０）で表される構造のフェノール樹脂、下記の一般式（１１）で表される構造のフェノール樹脂等があげられる。

【００３１】

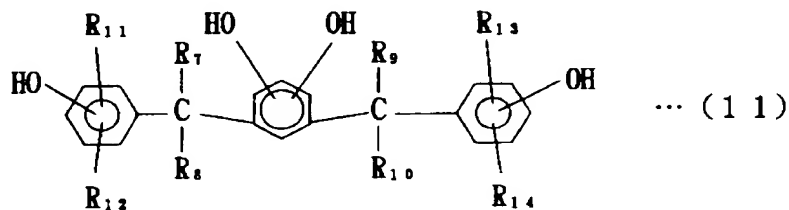
【化 10】



〔上記式 (10) において、 $R_7 \sim R_{11}$  は水素原子またはメチル基であ  
って、互いに同じであっても異なってもよい。〕

【0032】

【化 11】



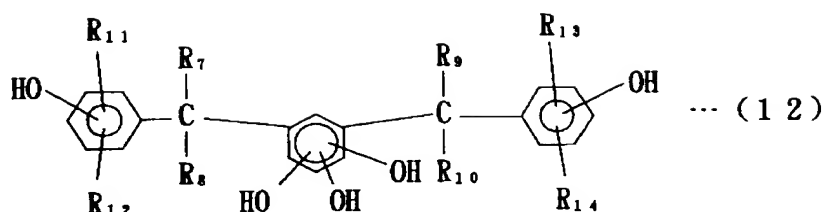
〔上記式 (11) において、 $R_7 \sim R_{14}$  は水素原子またはメチル基であ  
って、互いに同じであっても異なってもよい。〕

【0033】

また、上記固形フェノール樹脂 (B 成分) のうち五官能固形フェノール樹脂と  
しては、例えば下記の一般式 (12) で表される構造のフェノール樹脂等があげ  
られる。

【0034】

【化 12】



〔上記式(12)において、 $R_1 \sim R_{14}$ は水素原子またはメチル基であ  
って、互いに同じであっても異なってもよい。〕

そして、B成分である固形フェノール樹脂としては、水酸基当量が30～260 g/epで、軟化点が40～100℃または融点が50～210℃のものを用いることが好ましく、なかでも水酸基当量が50～110 g/epで、軟化点が60～90℃または融点が70～190℃のものを用いることが好適である。

【0036】

上記固形エポキシ樹脂(A成分)と固形フェノール樹脂(B成分)との配合割合は、上記エポキシ樹脂中のエポキシ基1当量当たりフェノール樹脂中の水酸基が0.6～1.4当量となるように配合することが好適である。より好適には、0.7～1.1当量である。

【0037】

上記固形エポキシ樹脂(A成分)と固形フェノール樹脂(B成分)との組み合わせにおいては、例えば、結晶性エポキシ樹脂〔特に商品名GK-4137(新日鉄化学社製)と多官能固形フェノール樹脂との組合せ、あるいは四官能ナフタレン型エポキシ樹脂またはトリフェニルメタン型エポキシ樹脂と二官能のビスフェノール樹脂との組合せで用いることが、硬化性、耐熱性、流動性の点から好ましい。〕

【0038】

上記A成分およびB成分とともに用いられる潜在性硬化促進剤(C成分)は、これを含する半導体封止用樹脂組成物の50℃雰囲気下72時間放置後に

おける粘度（測定温度：80℃）が、放置前における粘度の10倍以下になるものであり、例えば、各種の硬化促進剤からなるコア部が、下記の一般式（1）で表される構造単位を有する重合体を主成分とするシェル部で被覆されたコア／シェル構造を有し、そのシェル部に存在する反応性アミノ基がブロック化されているマイクロカプセル型硬化促進剤があげられる。このようなマイクロカプセル型硬化促進剤を用いることにより、これを含含有してなる半導体封止用樹脂組成物は、可使時間が非常に長くなり、貯蔵安定性に特に優れるようになる。なお、通常の硬化促進剤を少量にした場合であっても、放置前の粘度に対し10倍以下となるのであれば潜在性硬化促進剤として考える。

【0039】

【化13】



〔上記式（1）において、Rは2価または3価の有機基、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>はいずれも水素原子または1価の有機基であって、相互に同じであっても異なってもよい。〕

【0040】

上記マイクロカプセル型硬化促進剤において、コア部として内包される硬化促進剤としては、硬化反応を促進する作用を有するものであれば特に限定するものではなく、従来公知のものが用いられる。そして、この場合、マイクロカプセルを調整する際の作業性や得られるマイクロカプセルの特性の点から、室温で液状を示すものが好ましい。なお、室温で液状とは、硬化促進剤自身の性状が室温（25℃）で液状を示す場合のほか、室温で固体であっても任意の有機溶剤等に溶解もしくは分散させて液状にしたものをも含むものである。

【0041】

そして、上記内包される硬化促進剤としては、例えば、アミン系、イミダゾール系、リン系、ホウ素系、リン-ホウ素系等の硬化促進剤があげられる。具体的には、エチルグアニジン、トリメチルグアニジン、フェニルグアニジン、ジフェ

ニルグアニジン等のアルキル置換グアニジン類、3-(3,4-ジクロロフェニル)-1,1-ジメチル尿素、3-フェニル-1,1-ジメチル尿素、3-(4-クロロフェニル)-1,1-ジメチル尿素等の3-置換フェニル-1,1-ジメチル尿素類、2-メチルイミダゾリン、2-フェニルイミダゾリン、2-ウンデシルイミダゾリン、2-ヘプタデシルイミダゾリン等のイミダゾリン類、2-アミノピリジン等のモノアミノピリジン類、N,N-ジメチル-N-(2-ヒドロキシ-3-アリロキシプロピル)アミン-N'-ラクトイミド等のアミンイミド系類、エチルホスフィン、プロピルホスフィン、ブチルホスフィン、フェニルホスフィン、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフ

ホスフィン、トリフェニルホスフィン/トリフェニルボラン錯体、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート等の有機リン系化合物、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデセン-7、1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタン等のジアザビシクロアルケン系化合物等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。なかでも、硬化促進剤含有マイクロカプセルの作製の容易さ、また取扱い性の容易さという点から、上記イミダゾール系化合物や有機リン系化合物が好適に用いられる。

#### 【0042】

前記式(1)で表される構造単位を有する重合体を主成分とする重合体は、例えば、多価イソシアネート類と多価アミン類との重付加反応によって得られる。あるいは、多価イソシアネート類と水との反応によって得られる。

#### 【0043】

上記多価イソシアネート類としては、分子内に2個以上のイソシアネート基を有する化合物であればよく、具体的には、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、ナフタレン-1,4-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ビフェニルジイソシアネート、3,3'-ジメチルジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、キシリレン-1,4-ジイソシアネート、4,4'-ジフェ



ニルプロパンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、プロピレン-1, 2-ジイソシアネート、ブチレン-1, 2-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1, 2-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1, 4-ジイソシアネート等のジイソシアネート類、p-フェニレンジイソチオシアネート、キシリレン-1, 4-ジイソチオシアネート、エチレンジイソチオシアネート等のトリイソシアネート類、4, 4'-ジメチルジフェニルメタン-2, 2', 5, 5'-тет라이ソシアネート等のテトライソシアネート類、ヘキサメチレンジイソシアネートとヘキサントリオールとの付加物、2, 4-トリレンジイソシアネートとブレンツカテコールとの付加物、トリレンジイソシアネートとヘキサントリオールとの付加物、トリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンの付加物、キシリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンの付加物、ヘキサメチレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンの付加物、トリフェニルジメチレントリイソシアネート、テトラフェニルトリメチレントトライソシアネート、ペンタフェニルテトラメチレンペンタイソシアネート、リジンイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族多価イソシアネートの三量体のようなイソシアネートプレポリマー等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

## 【0044】

上記多価イソシアネート類のなかでもマイクロカプセルを調製する際の造膜性や機械的強度の点から、トリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンの付加物、キシリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンの付加物、トリフェニルジメチレントリイソシアネート等のポリメチレンポリフェニルイソシアネート類に代表されるイソシアネートプレポリマーを用いることが好ましい。

## 【0045】

一方、上記多価イソシアネート類と反応させる多価アミン類としては、分子内に2個以上のアミノ基を有する化合物であればよく、具体的にはジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、1, 6-ヘキサメチレンジアミン、1, 8-オクタメチレンジアミン、1, 12-ドデカメチレンジアミン、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレ

ンジアミン、*o*-キシリレンジアミン、*m*-キシリレンジアミン、*p*-キシリレンジアミン、メントンジアミン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン、イソホロンジアミン、1,3-ジアミノシクロヘキサン、スピロアセタール系ジアミン等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

【0046】

また、上記多価イソシアネート類と水との反応では、まず、多価イソシアネート類の加水分解によってアミンが形成され、このアミンが未反応のイソシアネート基と反応(いわゆる自己重付加反応)することによって、前記一般式(1)で

【0047】

さらに、上記シエル部(壁膜)を形成する重合体として、例えば、上記多価イソシアネートとともに多価アルコールを併用して、ウレタン結合を併有したポリウレタン-ポリウレアをあげることもできる。

【0048】

上記多価アルコールとしては、脂肪族、芳香族または脂環族のいずれであってもよく、例えば、カテコール、レゾルシノール、1,2-ジヒドロキシ-4-メチルベンゼン、1,3-ジヒドロキシ-5-メチルベンゼン、3,4-ジヒドロキシ-1-メチルベンゼン、3,5-ジヒドロキシ-1-メチルベンゼン、2,4-ジヒドロキシエチルベンゼン、1,3-ナフタレンジオール、1,5-ナフタレンジオール、2,7-ナフタレンジオール、2,3-ナフタレンジオール、*o*, *o'*-ビフェノール、*p*, *p'*-ビフェノール、ビスフェノールA、ビス-(2-ヒドロキシフェニル)メタン、キシリレンジオール、エチレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサレンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,1,1-トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、グリセリン、ソルビトール等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

【0049】

上記マイクロカプセル型硬化促進剤は、例えば、下記に示す3段階の工程を経由することにより作製することができる。

## 【0050】

## 〔第1工程〕

コア成分である硬化促進剤を、壁膜（シェル）の原料である多価イソシアネート中に溶解もしくは微分酸して油相を形成する。ついで、分散安定剤を含有する水系媒体（水相）中に、上記油相を油滴状に分散させてO/W型（油相／水相型）のエマルジョンを作製する。つぎに、上記O/W型エマルジョンの水相に、多価アミンを添加して溶解することにより、油相中の多価イソシアネートとの間で界面重合させて重付加反応を生起する。あるいは、上記O/W型エマルジョンを加温することによって、油相中の多価イソシアネートが水相との界面で水と反応してアミンを生成し、引き続き自己重付加反応を生起する。このようにして、ポリウレア系の重合体、好ましくは前記一般式（1）で表される構造単位を有するポリウレアをシェル部（壁膜）とするマイクロカプセルを作製することにより、マイクロカプセル分散液が得られる。

## 【0051】

一方、固体状の硬化促進剤を有機溶剤に溶解してコア成分とする場合には、S/O/W（固相／油相／水相）タイプのエマルジョンとなる。また、このエマルジョンタイプは硬化促進剤が親油性の場合であり、硬化促進剤が親水性を有する場合には上記エマルジョンタイプに形成され難いが、この場合には溶解度の調整を行うことによりO/O（油相／油相）型のエマルジョンタイプや、S/O/O（固相／油相／油相）型のエマルジョンタイプとして界面重合を行えばよい。

## 【0052】

この場合の有機溶剤としては、室温で液状であれば特に限定するものではないが、少なくともシェル部（壁膜）を溶解しないものを選択する必要がある。具体的には、酢酸エチル、メチルエチルケトン、アセトン、塩化メチレン、キシレン、トルエン、テトラヒドロフラン等の有機溶剤のほか、フェニルキシリルエタン、ジアルキルナフタレン等のオイル類を用いることができる。

## 【0053】

〔第 2 工程〕

上記第 1 工程で得られたマイクロカプセル分散液に対して、ブロック化剤を添加し溶解もしくは分散させる。このとき、遠心分離等により一度水相中の分散安定剤や未反応アミンを取り除いた後に、上記ブロック化剤を添加することが効果的である。

【 0 0 5 4 】

〔第 3 工程〕

上記第 2 工程でアミノ基をブロック化剤でブロックしたマイクロカプセル分散液を、遠心分離や濾過等により、過剰のブロック化剤を取り除いた後、乾燥する

【 0 0 5 5 】

まず、上記第 1 工程において、水系媒体（水相）に添加する分散安定剤としては、ポリビニルアルコール、ヒドロキシメチルセルロース等の水溶性高分子類、アニオン系界面活性剤、非イオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤等の界面活性剤類等があげられる。また、コロイダルシリカ、粘度鉱物等の親水性無機コロイド物質類等を使用することもできる。これら分散安定剤の添加量は、水相中、0.1～10 重量%となるよう設定することが好ましい。

【 0 0 5 6 】

また、上記第 2 工程において使用するブロック化剤としては、アミノ基と反応性を有する化合物であれば特に限定するものではないが、例えば、エポキシ化合物、アルデヒド化合物、酸無水物、エステル化合物、イソシアネート化合物等のアミノ基と反応し共有結合を形成する化合物があげられる。さらに、酢酸、蟻酸、乳酸、蔞酸、琥珀酸等の有機カルボン酸類、p-トルエンスルホン酸、2-ナフタレンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸等の有機スルホン酸類、フェノール化合物、ホウ酸、リン酸、硝酸、亜硝酸、塩酸等の無機酸類、シリカ、アエロジル等の酸性表面を有する固体物質等のアミノ基と中和反応し塩を形成する酸性化合物があげられる。そして、これら化合物のなかでも、上記酸性化合物は壁膜表面および壁膜内部に存在するアミノ基を効果的にブロックする化合物として好ましく用いられ、特に蟻酸、有機スルホン酸類が好ましく用いられる。

## 【0057】

上記ブロック化剤の添加量は、壁膜表面および壁膜内部に存在するアミノ基と等量モル数のブロック化剤が添加される。実用的には、例えば、ブロック化剤として酸性化合物を用いる場合、マイクロカプセル調製（界面重合）直後の分散液に酸性物質（酸性化合物）を添加し、分散液のpHを塩基性から酸性、好ましくはpH2～5に調整し、しかる後、遠心分離や濾過等の手段により過剰の酸性化合物を除去する方法があげられる。

## 【0058】

また、上記第1～第3工程からなるマイクロカプセル型硬化促進剤の製法において、第2工程として、マイクロカプセル分散液を酸性陽イオン交換樹脂カラムを通すことにより、未反応の遊離アミンを除去したり、残存アミノ基を中和させる手法も用いられる。

## 【0059】

得られたマイクロカプセル型硬化促進剤の平均粒径は、特に限定されるものではないが、例えば、均一な分散性の観点から、0.05～500 $\mu$ mの範囲に設定することが好ましく、より好ましくは0.1～30 $\mu$ mである。上記マイクロカプセル型硬化促進剤の形状としては球状が好ましいが楕円状であってもよい。そして、このマイクロカプセルの形状が真球状ではなく楕円状や扁平状等のように一律に粒径が定まらない場合には、その最長径と最短径との単純平均値を平均粒径とする。

## 【0060】

さらに、上記マイクロカプセル型硬化促進剤において、内包される硬化促進剤の量は、マイクロカプセル全量の10～95重量%に設定することが好ましく、特に好ましくは30～80重量%である。すなわち、硬化促進剤の内包量が10重量%未満では、硬化反応の時間が長くなりすぎて反応性に乏しくなり、逆に硬化促進剤の内包量が95重量%を超えると、壁膜の厚みが薄すぎてコア部（硬化剤）の隔離性や機械的強度に乏しくなる恐れがあるからである。

## 【0061】

また、上記マイクロカプセル型硬化促進剤の粒径に対するシェル部（壁膜）の

厚みの比率は3～25%に設定することが好ましく、特に好ましくは5～25%に設定される。すなわち、上記比率が3%未満ではエポキシ樹脂組成物製造時の混練工程において加わる剪断力（シア）に対して十分な機械的強度が得られず、また、25%を超えると内包される硬化促進剤の放出が不十分となる傾向がみられるからである。

【0062】

そして、上記潜在性硬化促進剤（C成分）の配合量は、前記固形フェノール樹脂（B成分）100重量部（以下「部」と略す）に対して0.1～40部に設定することが好ましい。特に好ましくは5～20部である。すなわち、上記潜在性

き起こし、40部を超えると、硬化速度が速過ぎて流動性が損なわれるおそれがあるからである。

【0063】

なお、本発明において、C成分である潜在性硬化促進剤として、上記した硬化促進剤含有マイクロカプセル以外に、所期の目的を損なわなければ、市販のマイクロカプセル型硬化促進剤を用いることができる。市販品としては、例えば商品名MCE-9957（日本化薬社製、メチルメタアクリレートを壁膜として使用しているもの）、旭チバ社製のノバキュアー（商品名HX-3748, 3741, 3742）等があげられる。また、マイクロカプセル型硬化促進剤以外の硬化促進剤であってもジシアンジアミド等の触媒活性が弱いものや、通常の硬化促進剤を少量添加し触媒活性を弱くしたものでもよい。

【0064】

上記A～C成分とともに用いられる無機質充填剤（D成分）としては、特に限定するものではなく各種の無機質充填剤を用いることができる。例えば、シリカ、クレー、石膏、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化アルミナ、酸化ベリリウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素等があげられる。なかでも、球状シリカ粉末、具体的には、球状熔融シリカ粉末が特に好ましく用いられる。さらに、平均粒径0.01～60 $\mu$ mの範囲のものが好ましく、より好ましくは0.1～15 $\mu$ mの範囲のものである。なお、本発明において、球状とは、フロー式粒子像分析装置（

SYSMEX社製のFPIA-100型)を用いて測定される真球度が平均で0.85以上であることをいう。

【0065】

そして、上記無機質充填剤(D成分)の含有割合は、半導体封止用樹脂組成物全体中の15~85重量%となるように設定することが好ましく、特に好ましくは50~80重量%である。すなわち、無機質充填剤の含有割合が15重量%未満では、25℃での粘度が低くなり、貯蔵時に無機質充填剤の沈降が生じたり、吸湿率が高くなって耐湿信頼性が悪くなる傾向がみられ、85重量%を超えると、流動性が低下し、吐出および塗布作業性が悪くなる傾向がみられるからである。

【0066】

さらに、本発明の半導体封止用樹脂組成物には、上記A~D成分以外に、必要に応じて他の添加剤を適宜配合することができる。

【0067】

上記他の添加剤としては、例えば難燃剤、ワックス、レベリング剤、消泡剤、顔料、染料、カップリング剤等があげられる。

【0068】

また、上記難燃剤としては、ノボラック型ブロム化エポキシ樹脂、ブロム化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等の金属化合物、赤リン、リン酸エステル等のリン系化合物等があげられ、これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

【0069】

上記ワックスとしては、高級脂肪酸、高級脂肪酸エステル、高級脂肪酸カルシウム等の化合物があげられ、単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

【0070】

さらに、本発明の半導体封止用樹脂組成物には、上記他の添加剤以外に、シリコンオイルおよびシリコンゴム、合成ゴム、反応性希釈剤等の成分を配合して低応力化を図ったり、耐湿信頼性テストにおける信頼性向上を目的としてハイ

ドロタルサイト類、水酸化ビスマス等のイオントラップ剤を配合してもよい。

【0071】

本発明の半導体封止用樹脂組成物は、例えば、つぎのようにして製造することができる。すなわち、上記A～D成分ならびに必要な応じて他の添加剤を混合した後、万能攪拌釜等の混練機にかけ加熱状態で混練りして熔融混合する。つぎに、これを室温（25℃程度）にて冷却することにより目的とする半導体封止用樹脂組成物を製造することができる。なお、半導体封止用樹脂組成物の流動性を調整するため、有機溶剤を添加することもできる。上記有機溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン（MEK）、アセトン、ジアセトン

【0072】

このようにして得られた半導体封止用樹脂組成物は、その粘度が25℃で7000 poise以上で、かつ80℃で5000 poise以下に設定されていなければならない。特に好ましくは、25℃で7000 poise以上で、かつ80℃で3000 poise以下である。すなわち、25℃で7000 poise未満であり、かつ80℃で5000 poiseを超える場合、貯蔵安定性や吐出および塗布作業性が悪くなり、初期の特性を満足させることができないからである。

【0073】

なお、上記半導体封止用樹脂組成物の25℃および80℃における各粘度は、上記各温度においてE型粘度計を用いて測定される。具体的には、以下に示すとおりである。

【0074】

〔25℃における粘度〕

東機産業社製RE80U形でロータは3°×R7.7を用い、コーンロータ回転数1rpmで1分間前処理後、0.1rpmで10分間放置後の値を測定する。

【0075】



〔80℃における粘度〕

東機産業社製RE80R形で、粘度1000 poise未満になるものはロータ3°×R14、粘度1000 poise以上になるものはロータ3°×R7.7を用い、コーンロータ回転数1rpmで1分間前処理後、0.5rpmで10分間放置後の値を測定する。

【0076】

本発明の半導体封止用樹脂組成物を用いての半導体装置の製造は、従来公知の各種の方法により行うことができる。例えば、フリップチップ、COB、グラフトップ、キャビティーフイル等による実装においては、加温（40～90℃程度、好適には60～80℃程度）された上記半導体封止用樹脂組成物をディスペンサーを用いてポッティングした後、加熱し硬化させて封止樹脂層を形成することにより半導体装置を製造することができる。また、予め加温せずに、固形または半固形の半導体封止用樹脂組成物を半導体素子上等に対して直接貼りつけまたは塗布を行ない、その後加熱し硬化させて封止樹脂層を形成することにより半導体装置を製造することもできる。なお、上記実装は、真空下で行ってもよい。

【0077】

上記半導体装置の製造方法のうちのフリップチップ実装について、サイドフィル封止方法と、プレスバンプ封止方法と、印刷封止方法を例として具体的に説明する。

【0078】

〔サイドフィル封止方法〕

まず、配線回路基板上に複数の接続用電極部を介して半導体素子が搭載されたものを準備する。そして、予め加温（40～130℃程度、好適には60～100℃程度）された配線回路基板と半導体素子との空隙に、加温（40～90℃程度、好適には60～80℃程度）された上記半導体封止用樹脂組成物をディスペンサーを用いて注入し充填した後、加熱し硬化させて封止樹脂層を形成することにより、フリップチップ実装による半導体装置を製造することができる。

【0079】

なお、予め加温せずに、固形または半固形の半導体封止用樹脂組成物を半導体

素子上あるいはその近傍に対して直接貼りつけまたは塗布を行ない、その後加熱し硬化させて上記半導体素子と配線回路基板との空隙に封止樹脂層を形成することも可能である。

【0080】

また、上記サイドフィル封止方法による半導体装置の製造は、真空下で行ってもよい。真空下で行う装置としては、例えば武蔵エンジニアリング社製の型式MBC-Vシリーズ等があげられる。

【0081】

〔プレスバンプ封止方法〕

）された上記半導体封止用樹脂組成物をディスペンサーを用いてポッティングする。その後、プレスバンプ接続方式により、半導体素子と配線回路基板との接続と同時に封止樹脂層を形成することにより、フリップチップ実装による半導体装置を製造することができる。

【0082】

なお、予め加温せずに、固形または半固形の半導体封止用樹脂組成物を半導体素子あるいは配線回路基板に対して直接貼りつけまたは塗布を行い、その後プレスバンプ接続方式により、半導体素子と配線回路基板との接続と同時に封止樹脂層を形成することも可能である。

【0083】

また、上記プレスバンプ封止方法による半導体装置の製造は、必要に応じて真空下で行ってもよい。

【0084】

また、ディスペンサーを用いてポッティングする代わりに、可能であれば、印刷により塗布し、その後、プレスバンプ接続方式により、半導体素子と配線回路基板との接続と同時に封止樹脂層を形成してもよい。

【0085】

〔印刷封止方法〕

まず、配線回路基板上に複数の接続用電極部を介して半導体素子が搭載された

ものを準備する。そして、予め加温（40～130℃程度、好適には60～100℃程度）された配線回路基板と半導体素子との空隙に、加温（40～90℃程度、好適には60～80℃程度）された上記半導体封止用樹脂組成物をディスペンサーを用いて滴下し、印刷封止にて封止樹脂層を形成することにより、フリップチップ実装による半導体装置を製造することができる。

【0086】

上記印刷封止については、真空差圧を利用した東レエンジニアリング社製の真空印刷封止装置（型式VPE-100シリーズ）を用いるのが、封止樹脂層に気泡が入りにくいという点で好ましい。

【0087】

なお、予め加温せずに、固形または半固形の半導体封止用樹脂組成物をステージ、スキージ等に対して直接貼りつけ、塗布等を行ない、印刷封止することも可能である。

【0088】

つぎに、実施例について比較例と併せて説明する。

【0089】

まず、実施例に先立って下記に示す各成分を準備した。

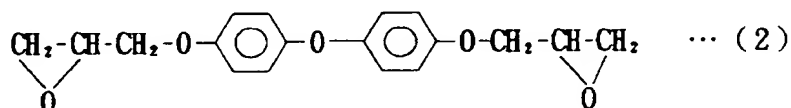
【0090】

〔エポキシ樹脂 a 1〕

下記の化学式（2）で表される結晶性エポキシ樹脂（25℃で固形：エポキシ当量174 g/e p、融点79℃、新日鉄化学社製のGK-4137）。

【0091】

【化14】



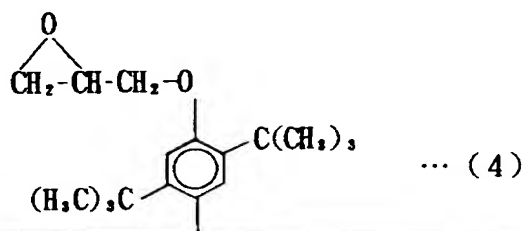
【0092】

〔エポキシ樹脂 a 2〕

下記の化学式(4)で表される結晶性エポキシ樹脂(25℃で固形:エポキシ当量173g/ep、融点145℃、東都化成社製のYDC-1312)。

【0093】

【化15】



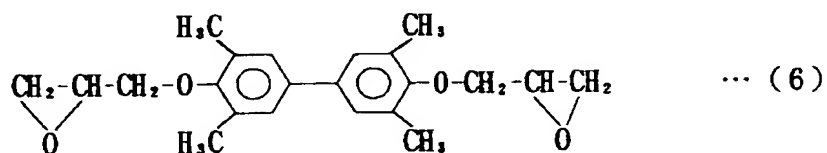
【0094】

【エポキシ樹脂a3】

下記の化学式(6)で表される結晶性エポキシ樹脂(25℃で固形:エポキシ当量195g/ep、融点105℃、油化シェル社製のYX-4000H)。

【0095】

【化16】



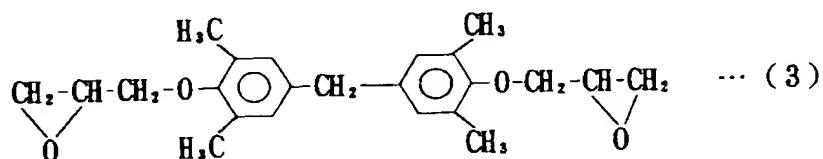
【0096】

【エポキシ樹脂a4】

下記の化学式(3)で表される結晶性エポキシ樹脂(25℃で固形:エポキシ当量190g/ep、融点78℃、新日鉄化学社製のGK-5079)。

【0097】

【化 17】



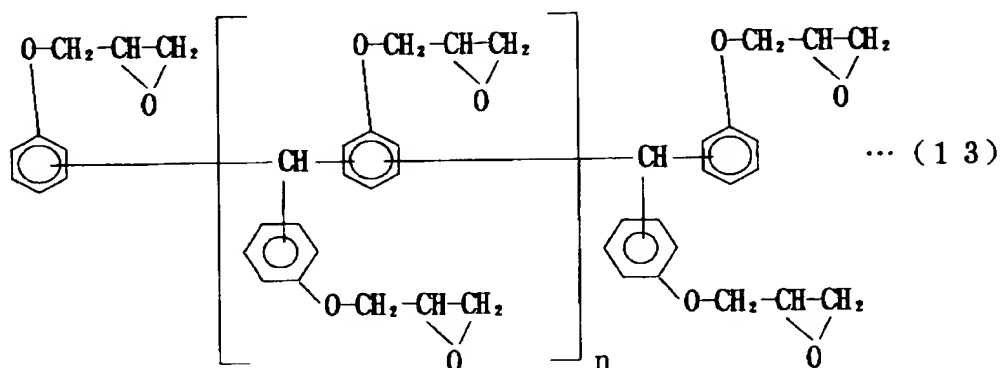
【0098】

〔エポキシ樹脂 a 5〕

下記の化学式 (13) で表されるトリフェニルメタン型エポキシ樹脂 (25℃で固形: エポキシ当量 170 g/e p、軟化点 62℃、日本化薬社製の E P P N-501HY)。

【0099】

【化 18】



〔上記式 (13) において、 $n \approx 1.8$  である。〕

【0100】

〔エポキシ樹脂 a 6〕

ビスフェノール F 型エポキシ樹脂 (25℃で液状: エポキシ当量 158 g/e p、東都化成社製の エポトート Y D F-8170)。

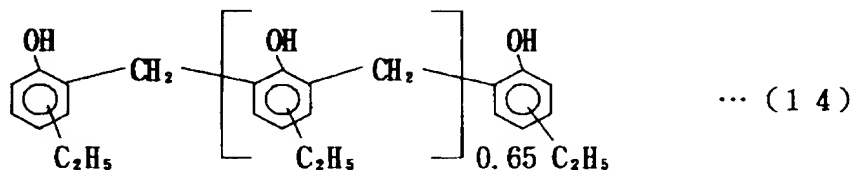
【0101】

〔フェノール樹脂 b 1〕

下記の化学式(14)で表されるp-エチルフェノール樹脂(25℃で固形:  
水酸基当量129 g/e p、融点98℃、明和化成社製)。

【0102】

【化19】

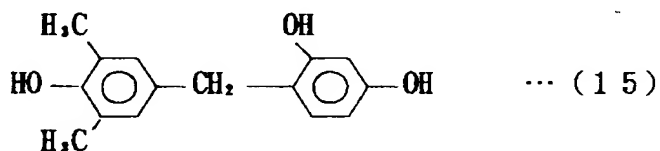


〔フェノール樹脂 b 2〕

下記の化学式(15)で表される三官能固形フェノール樹脂と、下記の化学式(16)で表される四官能固形フェノール樹脂との混合物〔融点140℃、本州化学工業社製のMHD-244HG〕。なお、液体クロマトグラフ分析によるピーク面積比率(全ピーク面積に対しての面積比)は、式(15)が約84%、式(16)が約15%である。

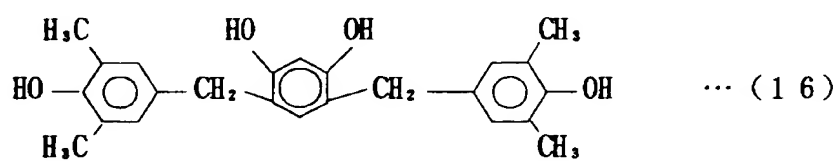
【0104】

【化20】



【0105】

【化 2 1】



【0106】

〔フェノール樹脂 b 3〕

上記化学式(16)で表される四官能固形フェノール樹脂と、上記化学式(15)で表される三官能固形フェノール樹脂との混合物〔融点182℃、本州化学工業社製の Bis 26X-RS〕。なお、液体クロマトグラフ分析によるピーク面積比率(全ピーク面積に対しての面積比)は、式(16)が約90%、式(15)が約8%である。

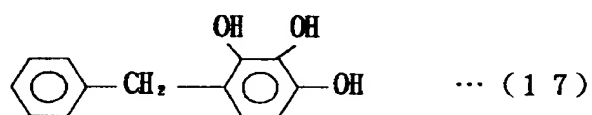
【0107】

〔フェノール樹脂 b 4〕

純度98%、融点94℃、本州化学工業社製の HDM-234)。

【0108】

〔化22〕



【0109】

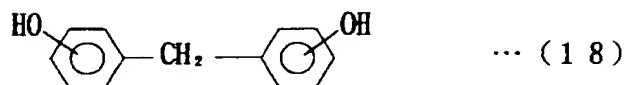
〔フェノール樹脂 b 5〕

下記の化学式(18)で表されるフェノール樹脂(25℃で固形：三井化学社製の BPF-ST)。

【0110】



【化 23】



【0111】

〔フェノール樹脂 b6〕

アリル化フェノールノボラック（25℃で液状：水酸基当量 135 g/e p、明和化成社製の MEH-8005H）。

【0112】

〔酸無水物系硬化剤〕

メチルヘキサヒドロ無水フタル酸（メチル化 HHPA、新日本理化社製のリカシッド MH-700）。

【0113】

〔硬化促進剤 c1〕

前述した方法に準じてマイクロカプセル型硬化促進剤を作製した。すなわち、まず、キシリレンジイソシアネート 3 モルとトリメチロールプロパン 1 モルとの付加物 11 部、トリレンジイソシアネート 3 モルとトリメチロールプロパン 1 モルとの付加物 4.6 部を、硬化促進剤としてのトリフェニルホスフィン 7 部と酢酸エチル 3.9 部との混合液中に均一に溶解させて油相を調製した。また、蒸留水 100 部とポリビニルアルコール 5 部からなる水相を別途調製し、このなかに上記調製した油相を添加してホモキサーにて乳化しエマルジョン状態にし、これを還流管、攪拌機、滴下ロートを備えた重合反応器に仕込んだ。

【0114】

一方、トリエチレントラミン 3 部を含む水溶液 10 部を調製し、これを上記重合反応器に備えた滴下ロート内に入れ、反応器中のエマルジョンに滴下して 70℃で 3 時間界面重合を行い、マイクロカプセル型硬化促進剤の水性サスペンションを得た。続いて、遠心分離により水相中のポリビニルアルコール等を除去し

た後、蒸留水 100 部を加え再び分散を行いサスペンションを得た。

【0115】

このサスペンションに対し、蟻酸を滴下し系の pH を 3 に調整した。これにより壁膜表面および内部のアミノ基が蟻酸によりブロックされたマイクロカプセル型硬化促進剤を作製した。このようにして得られたマイクロカプセル型硬化促進剤は遠心分離にて分別、水洗を繰り返した後、乾燥することによって自由流動性を有する粉末状粒子として単離した。このマイクロカプセル型硬化促進剤の平均粒径は  $2\mu\text{m}$  であった。また、マイクロカプセルの粒径に対するシェル厚み比率は 15% であり、トリフェニルホスフィンの内包量は全体の 30 重量% であった。

【0116】

〔硬化促進剤 c2〕

日本化薬社製の MCE-9957。

【0117】

〔硬化促進剤 c3〕

2-エチル-4-メチルイミダゾール（四国化成工業社製のキュアゾール 2E4MZ）。

【0118】

〔無機質充填剤 d1〕

球状溶融シリカ粉末（平均粒径  $5.0\mu\text{m}$ 、東燃化学社製の SP-4B）。

【0119】

〔無機質充填剤 d2〕

球状溶融シリカ粉末（平均粒径  $15\mu\text{m}$ 、電気化学工業社製の FB-48X）。

【0120】

【実施例 1～10、比較例 1～4、従来例】

上記各成分を後記の表 1～表 3 に示す配合割合で配合し、万能攪拌釜にて混練りして溶融混合した。つぎに、これを室温にて冷却することにより目的とする半導体封止用樹脂組成物を作製した。なお、混練り条件については、つぎに示すと

おりである。

【0121】

〔実施例 1～10、比較例 2～4〕

まず、エポキシ樹脂、フェノール樹脂を仕込み、150℃で10分間混合し、固形分を全て溶解させた。つぎに、90～100℃まで温度を下げ、無機質充填剤を加えて10分間混合した。そして、75℃の温度に調節した後、硬化促進剤を加え2分間混合し受け入れた。なお、比較例 4 については、65℃の温度に調節した後、硬化促進剤を加えるようにした。

【0122】

〔比較例 1、従来例〕

まず、エポキシ樹脂、フェノール樹脂または酸無水物を仕込み、80℃で10分間混合した。その後、同温度で無機質充填剤を加えて10分間混合した。そして、50℃まで温度を下げ、硬化促進剤を加え2分間混合し受け入れた。

【0123】

【表 1】

(重量部)

		実 施 例				
		1	2	3	4	5
エポキシ樹脂	a 1	391	391	309	376	—
	a 2	—	—	—	—	133
	a 3	—	—	—	—	150
	a 4	—	—	—	—	145
	a 5	—	—	—	—	—
フェノール樹脂	a 6	—	—	—	—	—
	b 1	—	—	—	—	—
	b 2	99.7	99.7	150	182	—
	b 3	99.7	99.7	141	171	—
	b 4	—	—	—	—	164
	b 5	—	—	—	—	—
	b 6	—	—	—	—	—
酸無水物系硬化剤		—	—	—	—	—
硬化促進剤	c 1	23.1	—	34	41.2	19.1
	c 2	—	34.9	—	—	—
	c 3	—	—	—	—	—
無機質充填剤	d 1	140	140	900	729	141
	d 2	746	746	—	—	748
全中の無機質充填剤の含有割合(重量%)		59	59	59	49	59

【0 1 2 4】

【表 2】

(重量部)

		実 施 例				
		6	7	8	9	1 0
エポキシ樹脂	a 1	—	—	663	663	210
	a 2	134	—	—	—	—
	a 3	151	—	—	—	—
	a 4	147	—	—	—	229
	a 5	—	379	—	—	—
	a 6	—	—	—	—	—
フェノール樹脂	b 1	—	—	491	491	311
	b 2	—	—	—	—	—
	b 3	—	—	—	—	—
	b 4	167	—	—	—	—
	b 5	—	221	—	—	—
	b 6	—	—	—	—	—
酸無水物系硬化剤		—	—	—	—	—
硬化促進剤	c 1	19. 5	25. 9	57. 5	—	36. 4
	c 2	—	—	—	85. 9	—
	c 3	—	—	—	—	—
無機質充填剤	d 1	900	900	45. 4	45. 4	119
	d 2	—	—	243	243	631
全材中の無機質充填剤の含有割合(重量%)		59	59	19	19	49

【0 1 2 5】

【表 3】

(重量部)

		比 較 例				従 来 例
		1	2	3	4	
エポキシ樹脂	a 1	—	231	294	—	—
	a 2	—	—	—	—	—
	a 3	—	—	—	—	—
	a 4	—	252	—	—	—
					270	
フェノール樹脂	a 6	239	—	—	—	290
	b 1	—	342	—	—	—
	b 2	—	—	142	—	—
	b 3	—	—	134	—	—
	b 4	—	—	—	—	—
	b 5	—	—	—	221	—
	b 6	204	—	—	—	—
酸無水物系硬化剤		—	—	—	—	308
硬化促進剤	c 1	23. 8	40	32. 3	—	—
	c 2	—	—	—	—	—
	c 3	—	—	—	4. 4	6. 1
無機質充填剤	d 1	164	107	147	900	142
	d 2	869	568	783	—	754
全体中の無機質充填剤の含有割合(重量%)		69	44	61	60	60

【0 1 2 6】

このようにして得られた実施例および比較例の半導体封止用樹脂組成物について、25℃および80℃における各粘度をE型粘度計を用い前述の方法に従って測定した。さらに、ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)、貯蔵安定性(無機質充填剤の沈降

度合い、粘度変化の度合い)、吐出および塗布作業性、可視時間について、下記の方法に従って測定・評価した。また、上記半導体封止用樹脂組成物を用いて作製した半導体装置の耐湿信頼性を下記の方法に従って測定・評価した。そして、これらの結果を後記の表4～表6に示した。

## 【0127】

〔ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)〕

予め脱泡処理した半導体封止用樹脂組成物を150℃で3時間硬化させたテストピースを、リガク社製のTMA装置(型番MG800GM)を用い測定した。なお、測定条件は、昇温5℃/minで荷重30gで行った。そして、横軸を温度、縦軸を伸びとするグラフ図を作成し、50～70℃間の接線と200～230℃間の接線との交点をT<sub>g</sub>として求めた。

## 【0128】

## 〔貯蔵安定性〕

## \*1:無機質充填剤の沈降度合い

内径16mmφ、高さ180mmの試験管に半導体封止用樹脂組成物を入れて密栓し(試料高さ:120mm)、25℃で30日間放置後、無機質充填剤の沈降度合いを確認した。沈降有無の判断としては、無機質充填剤が沈降するとその部分の半導体封止用樹脂組成物の濁度レベルが変わるため、目視にて濁度変化を確認した。濁度が減少(透明度が増す)したものを沈降有りとした。沈降部分の高さが1mm以上のものを沈降有りとして×を表示し、沈降部分が全くないものを沈降無しとして◎を表示した。

## \*2:粘度変化の度合い

25℃の雰囲気中に放置し(30日)、放置前後の粘度をE型粘度計を用いて測定した(測定温度:80℃、従来例については測定温度:25℃)。そして、放置後の粘度が放置前の粘度の1.5倍以下のものに◎、放置後の粘度が放置前の粘度の1.5倍を超え3.0倍以下のものに○、放置後の粘度が放置前の粘度の3.0倍を超え10倍以下のものに△、放置後の粘度が放置前の粘度の10倍を超えるものに×をつけた。なお、E型粘度計を用いての粘度の測定は、前記25℃または80℃における粘度の測定方法と同様にして行った。

【 0 1 2 9 】

〔吐出性、塗布作業性〕

8 0 ℃に加温した半導体封止用樹脂組成物をディスペンサーを用いて時間と圧力の一定条件で吐出した時の吐出量で評価した。すなわち、武蔵エンジニアリング社製のシリンジ 1 0 c c、金属ニードル S N - 1 7 G（内径 2 . 4 m m）を用い、圧力 5 k g / c m<sup>2</sup> で 1 0 秒後の吐出量を測定した。その結果、吐出量が 1 0 0 0 m g 以上のものを◎、2 0 0 m g 以上 1 0 0 0 m g 未満のものを○、5 0 m g 以上 2 0 0 m g 未満のものを△、5 0 m g 未満のものを×とした。なお、上記条件で 5 0 m g 未満であれば、半導体の樹脂封止が不可のレベルである。

〔可使時間（粘度変化）〕

各半導体封止用樹脂組成物について、5 0 ℃× 7 2 時間放置前後の粘度を E 型粘度計を用いて測定した（測定温度：8 0 ℃、従来例については測定温度：2 5 ℃）。そして、放置後の粘度が放置前の粘度の 1 . 5 倍以下のものに◎、放置後の粘度が放置前の粘度の 1 . 5 倍を超え 3 . 0 倍以下のものに○、放置後の粘度が放置前の粘度の 3 . 0 倍を超え 1 0 倍以下のものに△、放置後の粘度が放置前の粘度の 1 0 倍を超えるものに×をつけた。なお、E 型粘度計を用いての粘度の測定は、前記 2 5 ℃または 8 0 ℃における粘度の測定方法と同様にして行った。

【 0 1 3 1 】

〔耐湿信頼性〕

上記各半導体封止用樹脂組成物を用いてつぎのようにして半導体装置を製造した。すなわち、まず、半導体チップを実装した D I P フレームを D I P 金型にセットし、金型を 1 4 0 ℃に加温した（従来例については 1 1 0 ℃）。そして、予め脱泡処理を行ない、6 0 ~ 1 2 0 ℃に加熱した熔融状の半導体封止用樹脂組成物を滴下し、1 5 0 ℃で 3 時間の条件で硬化し（従来例については 1 1 0 ℃で 2 0 時間の条件で硬化）、半導体装置を作製した。そして、各パターンの導通チェックを行ない、不導通になれば不良品とする。パッケージの不良率〔（不良パターン数 / 全パターン数）× 1 0 0〕が 5 0 % 以上になった時間を確認した。なお、その他の条件は、以下のとおりである。



- ・評価パッケージ：DIP16
- ・リードフレーム：4.2アロイ，厚み0.25mm
- ・チップ               ：シンコー社製の全面A1モデル素子3×6mm  
                          (厚み5μm，幅5μm)
- ・ワイヤー            ：99.99% Gold SR 25μmφ
- ・Agペースト        ：日立化成社製のEN-4000
- ・評価n数            ：10パッケージ/試料（1パッケージに、+極2パターン  
                          、-極2パターンが配線されているので計40パターン測  
                          定できる。）
- ・PCT条件            ：130℃×85%RH×2.3atm  
                          (印加バイアス30V)

【0132】

【表4】

		実 施 例				
		1	2	3	4	5
25℃での性状		固 形	固 形	固 形	固 形	半固形
粘度(poise)	25℃	固 体	固 体	固 体	固 体	255000
	80℃	22.5	24	4500	3000	82.5
ガラス転移温度(℃)		126	124	125	125	133
貯蔵安定性	*1	◎	◎	◎	◎	◎
	*2	◎	○	◎	◎	◎
吐出および塗布作業性		◎	◎	△	○	◎
可使時間		◎	○	◎	◎	◎
耐湿信頼性(PCT)		200<	200<	170	150	200<

\*1：無機質充填剤の沈降度合い

\*2：粘度変化の度合い

【0 1 3 3】

【表 5】

		実 施 例				
		6	7	8	9	10
2 5℃での性状		半固形	固 形	固 形	固 形	半固形
粘度(poise)	25℃	50000	固 体	固 体	固 体	7200
	80℃	90	610	22.5	23	60
ガラス転移温度 (℃)		134	136	88	86	94
貯蔵安定性						
	* 2	◎	◎	◎	○	◎
吐出および塗布作業性		◎	○	◎	◎	◎
可使時間		◎	◎	◎	○	◎
耐湿信頼性 (P C T)		200<	200<	100	100	180

\* 1 : 無機質充填剤の沈降度合い

\* 2 : 粘度変化の度合い

【0 1 3 4】

【表 6】

		比 較 例				従 来 例
		1	2	3	4	
25℃での性状		液 状	液 状	固 形	固 形	液 状
粘度(poise)	25℃	5700	6100	固 体	固 体	850
	80℃	15	55	5560	1500	15
ガラス転移温度 (℃)		59	93	124	145	140
貯蔵安定性	* 1	×	×	◎	◎	×
	* 2	◎	◎	◎	×	×
吐出および塗布作業性		◎	◎	×	△	◎
可使時間		◎	◎	◎	×	△
耐湿信頼性 (PCT)		70	90	170	80	20

\* 1 : 無機質充填剤の沈降度合い

\* 2 : 粘度変化の度合い

## 【0135】

上記表4～表6の結果から、全ての実施例品は、従来例品に比べ、無機質充填剤の沈降がなく、また可使時間が長く、貯蔵安定性に優れていることがわかる。そして、吐出および塗布作業性にも優れており、得られる半導体装置の耐湿信頼性も良好であることがわかる。特に、実施例1品～7品は、固形フェノール樹脂として多官能固形フェノール樹脂または多官能固形エポキシ樹脂を用いているため、多官能固形樹脂系ではない固形樹脂を用いたものに比べ、ガラス転移温度が特に高くなっている。また、実施例1品、3品～8品、10品は、潜在性硬化促進剤として特定のマイクロカプセル型硬化促進剤を用いているため、市販のマイクロカプセル型硬化促進剤を用いたものに比べ、可使時間が非常に長く、貯蔵安定性に特に優れている。

## 【0136】

これに対し、比較例 1 品は、液状エポキシ樹脂と液状フェノール樹脂とを用いているため、貯蔵安定性が悪くなり、無機質充填剤の沈降が生じていることがわかる。また、比較例 2 品も、25℃の粘度が7000 poise未満であるため、貯蔵安定性が悪くなり、無機質充填剤の沈降が生じていることがわかる。さらに、比較例 3 品は、80℃の粘度が5000 poiseを超えているため、吐出および塗布作業性が悪くなっていることがわかる。そして、比較例 4 品は、潜在性硬化促進剤ではない硬化促進剤を用いているため、可視時間が短く、貯蔵安定性が悪くなっていることがわかる。

【0137】

以上のように、本発明は、固形エポキシ樹脂（A成分）と、固形フェノール樹脂（B成分）と、潜在性硬化促進剤（C成分）と、無機質充填剤（D成分）とを含有する半導体封止用樹脂組成物であって、25℃および80℃の各温度における、半導体封止用樹脂組成物の粘度が特定の範囲に設定されている。このため、従来の液状封止剤に比べ可使時間が長くなり、貯蔵安定性に優れている。しかも、室温で固形または半固形であっても、40～80℃程度の低い温度で急激に粘度が低下して液状化できるため、吐出および塗布作業性に優れている。また、本発明の半導体封止用樹脂組成物は、室温下において、固形または半固形の状態で貯蔵できるため、無機質充填剤（D成分）が沈降してしまうことがない。したがって、固形または半固形の状態で貯蔵し、その後、必要に応じて低い温度下で液状化して用いることができるため、良好な封止を行うことができ、結果、信頼性、特に耐湿信頼性の高い半導体装置が得られる。

【0138】

特に、上記固形フェノール樹脂（B成分）として多官能固形フェノール樹脂を用いた場合や、上記固形エポキシ樹脂（A成分）として多官能固形エポキシ樹脂を用いた場合には、ガラス転移温度（Tg）が高くなり、耐熱性が高くなるという利点がある。

【0139】

そして、上記潜在性硬化促進剤（C成分）として、特定のシェル部で硬化促進

剤からなるコア部が被覆されたコア／シェル構造を有するマイクロカプセル型硬化促進剤を用いた場合には、それを含有してなる半導体封止用樹脂組成物は、可使時間が非常に長くなり、貯蔵安定性に特に優れるという利点がある。

【0140】

さらに、上記無機質充填剤（D成分）として球状溶融シリカを用い、これが半導体封止用樹脂組成物全体中に特定の割合で含有されている場合には、それを含有してなる半導体封止用樹脂組成物は、流動性に優れるようになり、吐出および塗布作業性に優れるという利点がある。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】耐湿信頼性および貯蔵安定性に優れるとともに、吐出および塗布作業性にも優れた半導体封止用樹脂組成物を提供する。

【解決手段】下記の(A)～(D)成分を含有する半導体封止用樹脂組成物であって、上記半導体封止用樹脂組成物の粘度を25℃で7000 poise以上で、かつ80℃で5000 poise以下に設定するようにした。

(A) 固形エポキシ樹脂。

(B) 固形フェノール樹脂。

(D) 無機質充填剤。

【選択図】なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000003964]

1. 変更年月日

1990年 8月31日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

氏 名

日東電工株式会社

